

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000723779

WPI Acc No: 1970-61041R/ 197034

**Electrophotographic negative toner**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 70026478	B					197034 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6561265 A 19651006

Abstract (Basic): JP 70026478 B

The toner consists of a styrene resin binder and an oil soluble azo dye containing a chromium complex compound. The styrene resin may be a 60:40 styrene-acrylic acid ester copolymer.

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; NEGATIVE; TONER

Derwent Class: A13; A89; E21; G08

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C04; A04-F04; A12-L05; E21-C10; E21-C16; G06-G05

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 01- 034 055 056 074 075 076 27& 393 658 659 720

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* K0 H4 H3 M122 M145 M146 A424 A960 C710 A400 G221 G299 M532 K530 H442  
H443 H444 H341 M630 W030 W111 W122 W131 M510 M520 Q339 Q348 Q346  
M540 M781 R021 R022 R023 R024 R043 M411 M901



1

⑤電子写真用負性トナー

①特 願 昭40-61265

②出 願 昭40(1965)10月6日

③発 明 者 長谷川哲男

東京都墨田区文花3の23の12

⑦出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3の30の2

代 表 者 御手洗毅

代 理 人 弁理士 谷山輝雄

発明の詳細な説明

本発明は電子写真用負性トナー製造材料の選択に関するものであり、母体となる樹脂として特にスチレン樹脂或いはスチレン樹脂を主体とする共重合体を用い、これに特に染色兼トリガ制御剤としてCrの錯化合物を含むアゾ系油溶性染料を使用して製造したトナーに関するものであり、帯電特性が極めて良好なものである。

つまり画像中に尾引き(画像の輪郭が崩れる現象)や反対の像の共存(ネガ、ポジの共存)が全く見られず、また周辺効果(画像の輪郭付近の濃度が中心部に比べて顕著に高くなる現象)が弱い為画像濃度が均一であり、亦かぶり(下地の汚れ)も極めて少ないので優秀な画像が得られる等の顕著な特徴を示すものである。

本発明に於いて、負性トナーとは、現像剤のキャリアー(主に鉄粉、ガラス玉等)との摩擦で負に帯電するトナーを対象とするものであり本発明のトナーは、主に転写を目的とするP.I.P.セログラフイ、又はエレクトロフアックスを使用したマイクロフィルム引伸しによるリーダープリンター用等の多方面にも有利に利用できるものである。

従来の負性トナーは、これをそのまま磁気ブラシ法によつて現像を行うと画像濃度が高くなりばかりでなく、現像操作によつて反対の像が共存する現象(ネガ、ポジの共存)が生ずる。

2

これはトナーの帯電特性が不安定である事に起因している。それ故電子写真分野では、いわゆるバイアス現像と称する所の磁気ブラシに負性の直流電位を与えながら現像を行わなければならない為現像操作や装置が複雑になるのが現状でありまたむやみに画像のコントラストを高める事にもなる。

また従来の負性トナーは帯電特性を良好にする目的で特殊な樹脂を使用する関係上融点が高くコピーペーパーの耐熱性、定着装置の安全性の点で実用性に乏しかった。

本発明の電子写真用負性トナーは融点が従来のトナーに比べて極めて低く( $100^{\circ} \pm 5^{\circ}C$ )することも容易であり、又トリガ制御剤(現像剤に於いてキャリアーと摩擦で生じる電気特性を左右する物質)によつて容易に帯電特性が変化するスチレン樹脂或いはスチレン樹脂との共重合体と、摩擦帯電系列で常に負に帯電するCrの錯化合物を含むアゾ系油溶性染料を配合するので帯電特性が極めて良好となる。それ故前述の如きバイアス現像は全く不要となる。即ち現像操作が容易になり、プリンター装置に於いてもバイアス電源が不要でコンパクトになるばかりではなく、安価に出来るものである。

また本発明のトナーは更に作成された複写物のかぶりが少なく艶消しにすることも容易にできるため読み易く、画線、画像如何にかかわらず濃度が均一であり画像性に極めて優れているものである。

本発明に於いては、Crの錯化合物を含むアゾ系油溶性の染料を使用するものであるが、特に錯塩に対する対イオンが $Na^+$  或いは $K^+$  イオンである事が好ましいものである。即ち、トナーの製造法に於いて、溶融混練する際は耐熱性が極めて良好であり、熱分解による弊害は何ら認められず本発明者の実験によれば $180^{\circ}C$ に於いて30分も耐えるものである。

又同時に画像性に於いても金属錯塩の母体金属

がCrで、且つ対イオンがNa<sup>+</sup>及びK<sup>+</sup>イオンの時は良好な結果が得られる。

尚、荷電性と画像性とは必ずしも相関関係があるとは云えず、荷電性の弱いトナーの方が画像性は高い。これはクーロンカの法則、或いは本発明者の実験により感光紙(板)上の電位を中和するのに必要なトナーが付着する粒子数は、荷電性※

※の弱いトナー程大であると云う事実に基くものである。

以下に本発明者が多種類の金属染料をトナーに用いた場合の画像性について行なつた実験結果を述べるが、表中数字はかぶり、画像濃度、トナーの転写性を総合評価し、最も良好なものを10とした場合の各割合である。

金 属 錯 塩 染 料		画像性	商 品 名
母体構造の核⊖	対イオン⊕		
Cr	Na	10	オラゾール ブラックP
	K	9	ザボンファスト ブラックRE
	NH <sub>4</sub>	2	
Co	Na	7	
	K	4	
	NH <sub>4</sub>	2	
Cu	Na	5	
	K	3	
	NH <sub>4</sub>	2	ベンゾファストカパーレッド GGL
Ni	Na	6	
	K	4	
	NH <sub>4</sub>	1	

又、本発明に用いるクロムの錯化合物としては、30 電子吸引性が高い水酸基ニトロ基を有しているものが好ましくこれらの基は母体樹脂に対する溶解度を増加させるものであり、トナーの荷電性を極めて安定化させる。此処で母体樹脂とは主として芳香族系有機溶剤に容易に溶解する樹脂を意味し、特に、例えばポリスチロール、キシレン樹脂等が適するものである。

染料の樹脂溶解性は置換基導入の有無によつて異なってくるものであり、例えば上記した置換基の導入が無い場合に於いての染料では、核樹脂の重量に対して1%が限界である。この範囲に於いてトナーの荷電性を安定状態に保つことは困難であり、少なくとも3%の溶解が必要となるが、この状態に於いては染料が過剰になつて核樹脂中に分散している部分と、完全に溶解している部分と

40 が共存しており、この状態に於いてのトナーの荷電性は極めて不安定であり、特にかぶりを増大させる原因となる。これらの不備な点を補うため、例えば界面活性剤、分散剤等を用いて強制的に溶解させる事も考えられるが、この場合に於いても画像のにじみ、荷電性の不良なトナー等が生成してしまい決して良好な結果を得る事は出来ない。

従つて上述した様な置換基の導入、及び中でも-NO<sub>2</sub>基の導入5%以下に於いて極めて容易に、且つ充分溶解し得るもので、荷電性の安定な負性トナーであるため、かぶりの無い鮮鋭度の高い画像性を与える事が出来るものである。

油溶性染料とは芳香族系有機溶剤(例えばベンゾール、キシロール、トルオール等)に対して溶解度が高いものである。又Orの他にNi、Co、Cu等があるが、これらはいずれもトリボ制御剤

5

としての効果は極めて弱いために良好な画質が得られないものである。

又その他にスチレン樹脂を主体とする共重合物を用いることもできる。

スチレン樹脂を主体とする共重合物とは、スチレンとアクリル酸エステルとの共重合体であり、モノマーの比が60:40である例えばビニルトルエンアクリレート又はビニルトルエンブタジエン等が掲げられる。

これはスチレン樹脂又はスチレン樹脂を主体とする共重合体中に負性の荷電を有するCrの錯化合物を含むアゾ系油溶性染料を配合する事によつて、摩擦帯電系列において負性に帯電され易い所のこれらの樹脂は一層負性荷電が強調される。

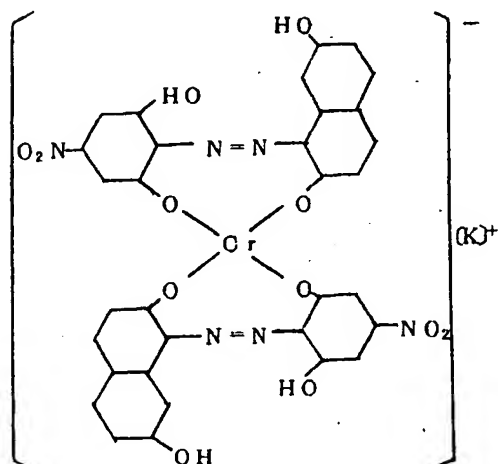
この為本発明の電子写真用負性トナーはキャリアーとの摩擦帯電特性が極めて良好になり、かぶりや尾引きの少ない優れた画像が得られると同時にこの染料は上記の樹脂に対する着色性が大きいので色彩豊かな画像が得られるものである。

次に本発明のトナーの実施例を製造方法と共に説明する。

本発明のトナーの代表的な製造方法を示すと、前述の母体樹脂と、染料に、必要に応じて配合するカーボンブラック等の顔料等を添加し、この混合物を磁製ボールミルで20~40時間原料混合を行なつた後180~200℃で5~15分間熔融混練を行い、冷却固化後粗粉碎し再び60r.p.mの磁製ボールミルで15~20時間微粉碎する。その後篩或いは分級機で分級しトナーとする。

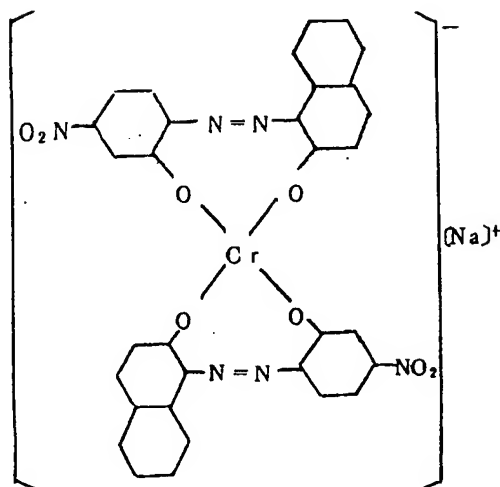
尚染料としては、

ザボンブラックRE



6

バリファストブラック # 3804



等が掲げられ、又、樹脂としてはビコラスチック D-125 (ポリスチロール、融点125℃(環球法)、色相(ガードナー)3~6、平均分子量3000、比重1.06、屈折率(25℃)1.60、灰分0.1%以下、酸価1%以下、ケン化価1%以下、ヨウ素価2%以下、引火点300℃、着火320℃)及びブライオライトVTAC(ビニルトルエンとアクリル酸エステルの共重合体、軟化点53.5±3℃、比重1.026、屈折率1.558±0.005、酸価6.1、表面固有抵抗5×10<sup>14</sup> ohm/cm<sup>2</sup>、モノマーの比ビニルトルエン60:アクリル酸エステル40)等が掲げられる。

次に具体的な実施例を示す。

#### 実施例 1

樹脂 ビコラスチック-125...100部

染料 ザボンブラックRE  
(BASF 製商品名)...5部

35 顔料 カーボンブラック・ダイヤ#100...3部  
上記の処方の混合物を60r.p.mの磁製ボールミルで25時間原料を混合した後200℃で10分間熔融混練を行い冷却固化後粗粉碎し再び60r.p.mの磁製ボールミルで20時間微粉碎し篩で分級してトナーを作る。得られたトナーは鉄粉キャリアーに対して負に帯電する。

#### 実施例 2

樹脂 ブライオライトVTAC...100部

染料 ザボンブラックRE...5部

45 顔料 カーボンブラック・ダイヤ#100...3部

7

上記の処方で実施例1と同様に処理して負性トナーを作る。

### 実施例 3

樹脂 プライオライトVTAC・・・100部

染料 パリファストブラック#3804  
(オリエント化学工業製商品名)・・・5部

顔料 カーボンブラック・ダイヤ#100・・・3部

上記の処方で実施例1と同様に処理して負性トナーを作る。

以上の実施例に示したトナーは、保存性に富み且つエレクトロフアックスの反転現象の場合もバイアス電源を必要とせず、得られた画像は極めて優れたものが得られる。

従来の負に荷電するトナーの荷電量は、鉄粉キャリアに対して $-1.8 \pm 3V$  (フラデーゲージ測定器使用)であるが、本発明のトナー荷電量は $-3.0 \pm 2V$ であるが故、荷電量を制御する装置である所の所謂バイアス電源が不要であることが特徴である。

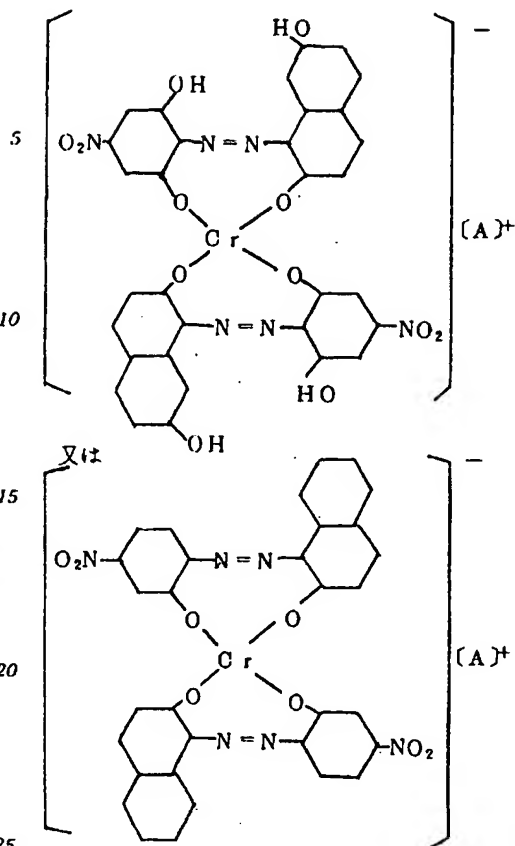
又、従来のトナーでは静電像以外に付し、その定着後の反射輝度は約0.3であるが、本発明のトナーは0.1以下に抑えることが可能である。

従つてかぶりの無い安定した画像を得ることが出来る。

### 特許請求の範囲

1 スチレン樹脂又はスチレン樹脂を主体とする共重合体中に、構造式

8



で示される染料の少なくともいずれか一方を含有する事を特徴とする電子写真用負性トナー。

30

### 引用文献

特 公 昭37-8793

特 公 昭38-11096

特 公 昭43-17955